

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
th this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 8 月 2 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 0 5 2 6 9
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

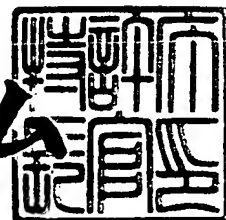
J P 2 0 0 3 - 3 0 5 2 6 9

出 願 人 株式会社フジクラ
Applicant(s):

2 0 1 0 年 2 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

細野 哲弘



【書類名】 特許願
【整理番号】 20030565
【提出日】 平成15年 8月28日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01L 31/0224
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会社フジクラ内
 【氏名】 松井 浩志
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会社フジクラ内
 【氏名】 岡田 顕一
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会社フジクラ内
 【氏名】 川島 卓也
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会社フジクラ内
 【氏名】 江連 哲也
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号 株式会社フジクラ内
 【氏名】 田辺 信夫
【特許出願人】
 【識別番号】 000005186
 【氏名又は名称】 株式会社フジクラ
【代理人】
 【識別番号】 100064908
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 志賀 正武
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108578
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高橋 詔男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100089037
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 渡邊 隆
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101465
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 青山 正和
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 008707
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9704943

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

基材上に、金属配線層と、この金属配線層に電氣的に接続された透明導電層とを有し、前記金属配線層は、耐熱セラミックスを主成分とする絶縁層により絶縁被覆されていることを特徴とする電極基板。

【請求項 2】

前記耐熱セラミックスは、アルミナ、ジルコニア、シリカの少なくとも 1 つを含むものであることを特徴とする請求項 1 に記載の電極基板。

【請求項 3】

前記絶縁層は、ケイ酸塩、リン酸塩、コロイダルシリカ、アルキルシリケート、金属アルコキシドの少なくとも 1 つを結合材として含むものであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電極基板。

【請求項 4】

前記絶縁層は、印刷法により形成されたものであることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の電極基板。

【請求項 5】

前記金属配線層は、印刷法により形成されたものであることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の電極基板。

【請求項 6】

前記金属配線層の少なくとも一部は、基材表面に形成された凹部内に位置していることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の電極基板。

【請求項 7】

請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の電極基板を有することを特徴とする光電変換素子。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の光電変換素子からなることを特徴とする色素増感太陽電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】電極基板、光電変換素子、並びに色素増感太陽電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極基板、光電変換素子、並びに色素増感太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

色素増感太陽電池は、スイスのグレッツェルらにより開発されたものであり、光電変換効率がよく、製造コストが安い等の利点を持ち、新しいタイプの太陽電池として注目を集めている。

色素増感太陽電池の概略構成は、透明な電極基板の上に、二酸化チタンなどの酸化物半導体微粒子（ナノ粒子）からなり、光増感色素が担持された多孔質膜を有する作用極と、この作用極に対向して設けられた対極とを備え、これら作用極と対極との間に、酸化還元対を含有する電解質が充填されたものである。この種の色素増感太陽電池は、太陽光などの入射光を吸収した光増感色素により酸化物半導体微粒子が増感され、作用極と対極との間に起電力が生じることにより、光エネルギーを電力に変換する光電変換素子として機能する（例えば、特許文献1、非特許文献1など参照）。

【特許文献1】特開平01-220380号公報

【非特許文献1】ミカエル・グレッツェル (M. Graetzel) ら、ネイチャー (Nature) 誌、(英国)、1991年、第737号、p. 353

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

上述のような色素増感太陽電池で用いられる透明電極基板としては、スズ添加酸化インジウム (ITO) やフッ素添加酸化スズ (FTO) などの透明導電膜を、蒸着やスパッタなどの手法により、透明なガラス基板の表面に成膜したものが一般的である。しかしながら、ITOやFTOの比抵抗は、 $10^{-4} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度と、銀や金などの金属の比抵抗に比べて、約100倍もの値を示すことから、特に大面積のセルとした場合に、光電変換効率の低下が著しくなる。

透明電極基板の抵抗を下げる手法として、透明導電膜 (ITO, FTO等) の形成厚さを厚くすることが考えられるが、抵抗値が十分に下がるほどの厚さで膜形成すると、透明導電層による光吸収が大きくなって、入射光の透過効率が著しく低下し、結果として、やはり光電変換効率の低下が著しくなるおそれがある。

【0004】

この問題点に対する解決策として、透明電極基板の表面に、開口率を著しく損なわない程度に、金属配線を設け、基板の抵抗の低下を図る検討がなされている（例えば、特願2001-400593号参照）。この場合、電解液による金属配線の腐食や、金属配線から電解液への逆電子移動を防止するため、少なくとも金属配線の表面部分が、何らかの遮蔽層により保護されている必要がある。この遮蔽層は、さほどの厚さを必ずしも要求されるものではないが、回路基板を緻密に被覆するものでなければならない。また、酸化物半導体多孔膜を形成する際などに、基板が400～500℃程度の熱履歴を経る場合には、前記遮蔽層も前記熱履歴に耐える材質が必要である。このような材質としては、FTO、ITO、酸化チタン、酸化亜鉛等が挙げられる。

【0005】

しかし、基板上は、金属配線自体の凹凸や、金属配線の表面の凹凸、さらには、金属配線のボイドや亀裂などにより、ミクロ的な視野では複雑なプロファイルを有しているため、スパッタ法やスプレー熱分解法 (SPD法) などの一般的な薄膜形成法では、基板上に緻密かつ均一な遮蔽層を形成することは容易ではない。配線上に緻密な遮蔽層が得られず、陰になった表面等に未被覆 (未遮蔽) の部分が生じた場合には、金属配線の腐食や電解液への逆電子移動 (漏れ電流) により、セル特性を著しく損ねるおそれがある。さらに、

被覆不良を抑制するために、遮蔽層の形成厚さを厚くした場合には、光電子移動の阻害や光透過率の低下等の原因になり、これも好ましくない。

金属配線は、例えば、導電粒子とガラスフリットバインダを主成分とするペーストを印刷して得られる塗膜を 500℃程度で焼結することにより得ることができる。このような手法により形成される金属配線の場合、導電粒子同士の融着を妨げず、高い導電性を得ようとするためには、ガラスフリットバインダの配合量を少なくする必要がある。このため、一般に、塗膜の表層や内部にボイドやピンホール等の急激な凹凸や陰が発生しがちであり、金属配線上に緻密かつ均一な遮蔽層を形成するのは極めて困難である。逆に、前記ペーストの塗膜表面の欠陥を抑制するため、バインダであるガラスフリットを配合比を増やせば、多くの場合、金属配線の導電率が著しく低下し、本来の機能を発揮できなくなる。

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、金属配線層と透明導電層を有する電極基板において、金属配線層の腐食や金属配線層からの漏れ電流等による特性の劣化を抑制することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記課題を解決するため、本発明は、基材上に、金属配線層と、この金属配線層に電気的に接続された透明導電層とを有し、前記金属配線層は、耐熱セラミックスを主成分とする絶縁層により絶縁被覆されていることを特徴とする電極基板を提供する。

前記耐熱セラミックスとしては、例えば、アルミナ、ジルコニア、シリカの少なくとも 1 つを含むものを用いることができる。

前記絶縁層としては、例えば、ケイ酸塩、リン酸塩、コロイダルシリカ、アルキルシリケート、金属アルコキシドの少なくとも 1 つを結合材として含むものを用いることができる。

前記絶縁層は、印刷法により形成することが好ましい。また、前記金属配線層は、印刷法により形成することが好ましい。

前記金属配線層の少なくとも一部は、基材表面に形成された凹部内に位置していることができる。

【0008】

さらに、本発明は、上述の電極基板を有することを特徴とする光電変換素子、ならびに、前記光電変換素子からなることを特徴とする色素増感太陽電池を提供する。

【発明の効果】

【0009】

本発明の電極基板によれば、金属配線層の遮蔽を確実にし、金属配線層の腐食、金属配線層を構成する金属との接触による電解質の変質、漏れ電流などの問題を解決して、高導電率な透明電極基板としての機能を高く発揮させることができる。このため、例えば 100 mm 角級の大面積セルにおいて、未配線基板を有するセルと比較して、光電変換効率を大幅に増大することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、実施の形態に基づいて、本発明を詳しく説明する。図 1 は、本発明の電極基板 1 の一実施の形態を示す断面図である。

図 1 に示すように、本実施の形態の電極基板 1 は、基材 10 上に、透明導電層 11 と、この透明導電層 11 の上に形成された金属配線層 12 と、この金属配線層 12 の表面を被覆する絶縁層 14 とを備えている。つまり、この絶縁層 14 により、金属配線層 12 は、絶縁被覆されている。

【0011】

基材 10 の材料としては、一般的にはガラスを用いることができる。この他、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）、ポリエーテルスルホン（PES）などの透明プラスチックシートや、酸化チ

タン、アルミナなどのセラミックスの研磨板などを用いることができる。用途上、基材 10 は、光透過性ができるだけ高いことが好ましい。

【0012】

透明導電層 11 は、基材 10 上に、金属配線層 12 の形成領域より広い領域に亘って形成されており、その材料としては特に限定されるものではなく、光透過率や導電性などを考慮して、材料の組み合わせや用途に適合するものを選択すればよい。具体例としては、スズ添加酸化インジウム (ITO)、酸化スズ (SnO₂)、フッ素添加酸化スズ (FTO) 等の導電性金属酸化物が挙げられる。

透明導電層 11 を形成する方法としては、透明導電層 11 の材料に応じた公知の適切な方法を用いればよいが、例えば、スパッタ法、蒸着法、SPD 法、CVD 法などが挙げられる。そして、光透過性と導電性を考慮して、通常 0.001 μm ~ 10 μm 程度の膜厚に形成される。

【0013】

金属配線層 12 は、金、銀、白金、アルミニウム、ニッケル、チタンなどの金属を、配線として形成したものである。金属配線層 12 の配線パターンは、特に限定されるものではなく、図 2 に示すように格子状にしたり、この他、縞状、短冊状、櫛型などのパターンにすることができる。

電極基板 1 の光透過性を著しく損ねないためには、特に限定されるものではないが、例えば、各配線の幅を 1000 μm 以下と、細くすることが望ましい。また、金属配線層 12 の各配線の厚さ (高さ) は、特に制限されないが、0.1 ~ 10 μm とすることが好ましい。

【0014】

金属配線層 12 を形成する方法としては、例えば、導電粒子となる金属粉とガラス微粒子などの結合剤を配合してペースト状にし、これをスクリーン印刷法、メタルマスク法、インクジェット法などの印刷法を用いて所定のパターンを形成するように塗膜し、加熱、焼成によって導電粒子を融着させる方法が挙げられる。焼成温度としては、例えば、基材 10 がガラスである場合には 600℃ 以下、より好ましくは 550℃ 以下とすることが好ましい。この他、スパッタ法、蒸着法、メッキ法などの形成方法を用いることもできる。

金属配線層 12 の表面は滑らかであることが好ましいが、これよりも、高い導電性を有することが優先され、多少の起伏や凹凸等の存在は差し支えない。

金属配線層 12 の比抵抗は、少なくとも $9 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは、 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが望ましい。

【0015】

絶縁層 14 は、耐熱セラミックスを含む絶縁材を、1 層または複数層、金属配線層 12 が形成された領域の上に重ねて成膜することにより、金属配線層を絶縁被覆するものである。

耐熱セラミックスとしては、例えば、アルミナ、ジルコニア、シリカから選択される少なくとも 1 つが例示され、複数種を複合して用いても良い。耐熱セラミックスの耐熱性は、電極基板を作製する際の熱履歴に耐えうる程度が好ましい。

より詳しくは、耐熱セラミックスからなる骨材と、ケイ酸塩、リン酸塩、コロイダルシリカ、アルキルシリケート、金属アルコキシドの少なくとも一種または複数種を含有する結合材を用いて形成することが好ましい。

【0016】

このような絶縁層 14 は、主成分となる骨材と上記結合材、硬化剤などを含む接着性組成物 (オーバーコート材料) から得ることができる。前記接着性組成物は、加水分解反応や縮合反応、重合反応などの反応により、アルミナ、ジルコニア、シリカ等の耐熱セラミックスや、ポリシロキサン、ポリシラン等の無機ポリマーを主成分とする絶縁性の硬化皮膜 (反応性無機被覆層) を与えるものであり、例えば、反応性無機接着剤として市販されたものを用いてもよい。

オーバーコート材料の成膜方法は、工程面、コスト面を考慮すると、印刷法が好ましい

。しかしながら、印刷法に限定されるものではなく、スプレー法、浸漬法、ドクターブレード法などでも構わない。

【0017】

上記絶縁層 14 は、顕著なピンホール等の欠陥のない、緻密なものが望ましい。絶縁層 14 は、単層でもよく、また、複数層としてもよい。

絶縁層 14 が複数層からなる場合には、複数種類の上記絶縁材を組み合わせ使用しても良い。さらには、複数層ある絶縁層のうちの一層以上が、例えば PbO や、 $PbO-B_2O_3$ といった鉛系の低融点ガラス、あるいは、非鉛系の低融点ガラス等から構成されていても良い。但し、絶縁層が複数層ある場合、少なくとも一層が、上記耐熱セラミックスを主成分とした層であることが必要である。

上述した絶縁層 14 は、絶縁層を低融点ガラスのみを用いて形成した場合に比べて、耐酸性等の面から優れている。

【0018】

本実施の形態の電極基板によれば、絶縁層 14 が、耐熱セラミックスを主成分とするので、耐熱性や耐酸性などに優れている。このため、製造時の熱履歴によって劣化することがない。このため、金属配線層 12 が電解液などから確実に遮蔽され、金属配線層 12 の腐食、金属配線層 12 を構成する金属との反応による電解質の変質、漏れ電流等の問題を効果的に抑制することができる。

このように、絶縁膜が安定的にその性能を発揮し、優れた特性をより長く持続することができる。

【0019】

以下、本発明の電極基板の改変例を説明する。以下の改変例の電極基板において、図 1 と同一の符号を付したものは、図 1 に示す第 1 実施の形態の電極基板と同一または同様の構成によることを示し、重複する説明を省略することがある。

【0020】

図 3 は、本発明の電極基板の第 2 の実施の形態を示す概略断面図である。

この例の電極基板 1 では、金属配線層 12 が基材 10 の上に設けられており、透明導電層 11 は、金属配線層 12 の上を跨り、該金属配線層 12 が形成されている領域より広い領域に亘って、形成されている。また、絶縁層 14 は、透明導電層 11 の上に、金属配線層 12 のパターンに重ね合わされて、金属配線層 12 の上面と側面を被覆するように形成されている。つまり、絶縁層 14 は、透明導電層 11 を介して、金属配線層 12 の上に設けられている。

このような電極基板 1 によれば、図 1 に示すような第 1 の実施の形態の電極基板 1 と同様に、絶縁層 14 により金属配線層 12 を絶縁遮蔽することができるので、漏れ電流の発生が抑制され、優れた特性を有する電極基板 1 となる。

【0021】

上記電極基板では、金属配線層 12 は、基材 10 上に直接、または透明導電層 11 などを経介して基材 10 表面よりも上の高さに形成されているものであるが、本発明の電極基板は、これに限定されるものではない。

図 3～図 6 に示すように、金属配線層 12 の少なくとも一部が、基材 10 に形成された凹部 10a 内に位置している構成も可能である。

ここで、基材表面 10b は、透明導電層 11 および金属配線層 12 が形成される側の面である。電極基板 1 が色素増感太陽電池に利用される場合、酸化物半導体多孔層や対極などは、基材表面 10b 側に配置される。

【0022】

凹部 10a は、溝や窪みなどの凹形部として、配線パターンに沿って形成される。凹形部の形成は、基材 10 の材料に応じた加工方法によればよいが、例えば、レーザーやエッチング等により加工することができる。凹部 10a の断面形状は、レンズ状、半円状、U 字状、V 谷状、角状など、特に限定されない。金属配線層 12 の材料および形成方法は、上述した材料および形成方法と同様でよい。

【0023】

本実施の形態において、金属配線層 12 は、その少なくとも一部が、基材 10 の表面 10b に凹加工された凹部 10a 内に位置している（基材表面 10b 以下の高さには達している）構造であれば、特に制限はない。例えば、図 4 に示すように、金属配線層 12 の表面が基材表面 10b と同じ高さであるもの、図 5 や図 6 に示すように、金属配線層 12 の表面が基材表面 10b より高い位置に達しているもの、図 7 に示すように、金属配線層 12 の全体が基材表面 10b 以下に位置するものなどがある。

また、金属配線層 12 と透明導電層 11 の位置関係は、特に限定されるものではなく、例えば、図 4 に示すように、透明導電層 11 が金属配線層 12 および基材表面 10b 上に形成された構造、図 5 に示すように、透明導電層 11 が基材表面 10b 上に形成されて金属配線層 12 と接続された構造、図 6 および図 7 に示すように、透明導電層 11 が、凹部 10a および基材表面 10b 上に形成され、金属配線層 12 が透明導電層 11 上に形成された構造などが挙げられる。

金属配線層 12 は、凹部 10a の内面に接していてもよく、また、凹部 10a の内面と金属配線層 12 との間に、透明導電層 11 等の他の層が介在していても良い。

【0024】

絶縁層 14 は、少なくとも、金属配線層 12 が形成された領域の上に重ねて形成されていれば良い。金属配線層 12 の上に直接形成されていてもよいし、絶縁層 14 と金属配線層 12 との間に、透明導電層 11 等の他の層が介在している場合もありうる。

いずれの形態においても、金属配線層 12 には、顕著な凹凸、陰になる潜り込みやボイド尚が極力ない、滑らかな状態であることが望ましい。また、金属配線層 12 の表面と基材 10 の表面 10b の段差はなるべく小さいことが望ましい。

【0025】

上述のように、金属配線層 12 の少なくとも一部が、基材表面 10b 以下の高さには達している構造であれば、金属配線層 12 の表面と基材表面 10b との段差を大きくせずに金属配線層 12 の厚さを大きくすることができる。このため、基材 10 の開口率（金属配線層 12 が形成されていない部分の割合）を大きくし、かつ、回路の電気抵抗を低減することができる。

【0026】

本発明の電極基板においては、図 8～図 10 に示すように、酸化物半導体の薄

図 8 に示す電極基板 1 では、基材 10 上に透明導電層 11 が形成されており、この透明導電層 11 上に、所定のパターンにて金属配線層 12 が形成されている。そして、透明導電層 11 の上に、酸化物半導体の薄膜からなる遮蔽層 13 が設けられ、金属配線層 12 の上に絶縁層 14 が形成されている。

また、図 9 に示す電極基板 1 では、基材 10 上に、所定のパターンにて金属配線層 12 が形成されており、この金属配線層 12 の上に、該金属配線層 12 が形成された領域より広い領域に亘って、透明導電層 11 が形成されている。そして、透明導電層 11 の上に、酸化物半導体の薄膜からなる遮蔽層 13 が設けられている。さらに、絶縁層 14 が、遮蔽層 13 の上に、金属配線層 12 のパターンに重ね合わされて、金属配線層 12 の上面と側面を被覆するように形成されている。

図 10 に示す電極基板 1 では、基材 10 上に透明導電層 11 が形成されており、この透明導電層 11 上に、所定のパターンにて金属配線層 12 が形成されている。この金属配線層 12 上には、絶縁層 14 が形成されている。そして、遮蔽層 13 が、透明導電層 11 の上のみならず、金属配線層 12 や絶縁層 14 の上まで跨って形成されている。

金属配線層 12 と比較すれば問題は小さいが、透明導電層 11 からの逆電子移動も指摘されていることから、透明導電層 11 の上を覆うように遮蔽層 13 を設けることにより、より高い遮蔽効果を得ることができる。

【0027】

遮蔽層 13 の材料としては、酸化還元種を含む電解液との電子移動反応速度が低く、かつ光透過性や、光電子の移動能が高い化合物が選択され、酸化チタン (TiO_2)、酸化

亜鉛 (ZnO)、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化スズ (SnO_2)、フッ素添加酸化スズ (FTO)、スズ添加酸化インジウム (ITO) などが例示される。

遮蔽層 13 は、透明導電層 11 への電子移動を妨げない程度に薄く形成されていることが必要であり、10~3000 nm 程度の厚さとすることが好ましい。遮蔽層 13 の形成方法としては、スパッタ法、蒸着法、スプレー熱分解法 (SPD 法)、スピコート法、ディッピング法、ドクターブレード法などが挙げられる。しかし、これらの方法では、遮蔽層 13 の緻密さや、基材 10 の表面形状への適応性が必ずしも十分とは言えず、金属配線層 12 の遮蔽性能を十分に得ることが難しい。このため、遮蔽層 13 を形成した場合にも、金属配線層 12 の上に、直接、あるいは、透明導電層 11 や遮蔽層 13 等を介して、絶縁層 14 を形成することが必要である。これにより、金属配線層 12 の絶縁遮蔽を十分に行うことができる。

【0028】

遮蔽層 13 を形成する方法としては、特に限定はなく、例えば、目的化合物である酸化物半導体またはその前駆体をスパッタ法、蒸着法、CVD 法などの乾式法 (気相法) により製膜する方法が挙げられる。例えば金属などの前駆体を製膜した場合には、加熱処理または化学処理などにより酸化させることにより、遮蔽層 13 を得ることができる。

湿式法の場合、目的化合物またはその前駆体を含有する液をスピコート法、ディッピング法、ブレードコート法などの方法により塗布したのち、加熱処理や化学処理などにより目的の化合物に化学変化させることにより、遮蔽層 13 を得ることができる。前駆体としては、目的化合物の構成金属元素を有する塩類、錯体などが例示される。緻密な膜を得るためには、分散液よりも、溶液のほうが好ましい。

遮蔽層 13 を形成する他の方法として、例えば、スプレー熱分解法を用い、透明導電層 11 を有する基材 10 を加熱した状態で、この基材 10 に向けて遮蔽層 13 の前駆体となる物質を噴霧して熱分解させ、目的とする酸化物半導体に変化させることにより、遮蔽層 13 を形成する方法を用いることもできる。

このようにして、透明導電層 11 を遮蔽するための遮蔽層 13 を設けることにより、透明導電層 11 からの逆電子移動を抑制することができるので、本実施の形態の電極基板を用いることにより、光電変換効率の高い光電変換素子を作製することができる。

【0029】

遮蔽層 13 には、特性上の必要に応じて、例えば絶縁層 14 とは異なる目的での保護層としての効果を持たせることができる。

例えば、図 10 に示す電極基板 1 においては、遮蔽層 13 を金属配線層 12 や絶縁層 14 の保護層としても用いることができる。

【0030】

本発明の電極基板のさらに他の実施の形態を示す。図 11 はに示す電極基板 1 は、第 1 の透明導電層 11a の上に、格子状、縞状、櫛型など、配線状のパターンとして金属配線層 12 が形成されており、この金属配線層 12 の上に、該金属配線層 12 を被覆するための絶縁層 14 が設けられている。さらに、金属配線層 12 や絶縁層 14 の上を跨って、第 2 の透明導電層 11b が形成されている。つまり、金属配線層 12 や絶縁層 14 が、第 1 の透明導電層 11a と第 2 の透明導電層 11b の間に挟まれたようになっている。第 1 および第 2 の透明導電層 11a、11b は、上述の透明導電層 11 と同様のものであり、ITO、FTO 等の導電性金属酸化物からなる薄膜である。

このような電極基板 1 によれば、絶縁層 14 により、金属配線層 12 の絶縁遮蔽を行うとともに、第 2 の透明導電層 11b により、金属配線層 12 や絶縁層 14 を保護することができる。また、第 1 の透明導電層 11a に併せて第 2 の透明導電層 11b を有することにより、集電効率の向上が期待できる。

【0031】

次に、本発明の光電変換素子について説明する。

図 12 に、色素増感太陽電池を構成する光電変換素子の一例を示す。この光電変換素子 6 は、電極基板 1 上に、酸化チタンなどの酸化物半導体微粒子からなり、光増感色素が担

持された酸化物半導体多孔膜 2 を有する作用極 3 と、この作用極 3 に対向して設けられた対極 4 とを備える。そして、作用極 3 と対極 4 との間には、電解液等の電解質や p 型半導体などからなる電荷移送層 5 が形成されている。本例の光電変換素子 6 において、前記電極基板 1 の表面上には、増感色素が担持された酸化物半導体多孔膜 2 が形成されており、電極基板 1 と酸化物半導体多孔膜 2 とにより、光電変換素子 6 の作用極 3 が構成される。

なお、図 12 において、電極基板 1 は、図 1 に示す構成の電極基板 1 を図示したが、特にこれに限定されるものではない。

【0032】

酸化物半導体多孔膜 2 は、酸化チタン (TiO_2)、酸化スズ (SnO_2)、酸化タングステン (WO_3)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化ニオブ (Nb_2O_5) などの 1 種または複数種を複合させた酸化物半導体微粒子からなる多孔質の薄膜である。酸化物半導体微粒子の平均粒径は、1~1000 nm の範囲内が好ましい。また、酸化物半導体多孔膜 2 の厚さは、0.5~50 μm 程度が好ましい。

【0033】

酸化物半導体多孔膜 2 を形成する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、市販の酸化物半導体微粒子を所望の分散媒に分散させた分散液、あるいは、ゾルゲル法により調整できるコロイド溶液を、必要に応じて所望の添加剤を添加した後、スクリーンプリント法、インクジェットプリント法、ロールコート法、ドクターブレード法、スピスコート法、スプレー塗布法など公知の塗布により塗布する方法が挙げられる。このほか、コロイド溶液中に電極基板 1 を浸漬して電気泳動により酸化物半導体微粒子を電極基板 1 上に付着させる泳動電着法、コロイド溶液や分散液に発泡剤を混合して塗布した後、焼結して多孔質化する方法、ポリマーマイクロビーズを混合して塗布した後、このポリマーマイクロビーズを加熱処理や化学処理により除去して空隙を形成させ多孔質化する方法などを適用することができる。

【0034】

酸化物半導体多孔膜 2 に担持される増感色素は、特に制限されるものではなく、例えば、ビピリジン構造、ターピリジン構造などを配位子に含むルテニウム錯体や鉄錯体、ポルフィリン系やフタロシアニン系の含金属錯体をはじめ、エオシン、ローダミン、メロシアニンなどの有機色素などから、用途や酸化物半導体に適した励起挙動をとるものなどを、適宜選択して用いることができる。

【0035】

電荷移送層 5 を電解質により構成する場合、例えば、酸化還元対を含む電解液を用いることができる。また、上記電解液を適当なゲル化剤によって疑似固体化したゲル状電解質を用いても良い。電解液の溶媒としては、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンなどの有機溶媒や、四級化イミダゾリウム系カチオンとヨウ化物イオンまたはビストリフルオロメチルスルホニルイミドアニオンなどからなる室温熔融塩から選択して用いることができる。

【0036】

前記電解質に含有される酸化還元対としては、特に限定されることなく、ヨウ素/ヨウ化物イオン、臭素/臭化物イオンなどのペアを添加して得ることができる。ヨウ化物イオンまたは臭化物イオンの供給源としては、リチウム塩、四級化イミダゾリウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などを単独または複合して用いることができる。電解質には、必要に応じて tert-ブチルピリジンなどの添加物を添加しても構わない。

【0037】

また、電荷移送層 5 は、電解質の代わりに、p 型半導体を用いたものでもよい。前記 p 型半導体としては、例えば、ヨウ化銅、チオシアン化銅などの一価銅化合物を好適に用いることができる。p 型半導体から電荷移送層 5 を形成する方法は特に制限されるものではないが、例えば、キャスト法、スパッタ法、蒸着法などが例示される。また、この p 型半導体には、成膜上の必要に応じて、適宜の添加物を含んでいてもよい。

【0038】

対極4としては、例えば、ガラスなどの非導電性材料からなる基板上に、各種炭素系材料や、金、白金などの金属材料、ITOやFTO等の導電性酸化物半導体からなる電極を形成したものをを用いることができる。

電極は、例えば、白金膜であれば、塩化白金酸を塗布して熱処理する等の方法が例示できる。また、蒸着法やスパッタ法によって電極を形成してもよい。

また、電荷移送層5が、固体のp型半導体を用いたものである場合は、該電荷移送層5上に、対極4の電極となる導電性材料を直接、スパッタや塗布などの方法により層形成する方法を用いることもできる。

本実施の形態の光電変換素子6によれば、電極基板1の絶縁層14が耐熱セラミックスを主成分とするので、耐熱性や耐酸性などに優れ、製造時の熱履歴によって劣化することがない。このため、金属配線層12が電荷移送層5の電解液などから確実に遮蔽され、金属配線層12の腐食や漏れ電流を効果的に抑制することができる。また、金属配線層12と電解質層5との接触を防止し、腐食や、漏れ電流による出力の低下を抑制し、セル特性を大幅に向上することができる。

【実施例】

【0039】

<実施例1>

〔電極基板の作製〕

以下の手順により、図2に示すような電極基板1を作製した。

透明導電層11および基材10として、100mm×100mmのFTO膜付きガラス基板を用いた。該ガラス基板の表面に、印刷用銀ペースト（焼結後の体積抵抗率が $3 \times 10^{-6} \Omega$ のもの）をスクリーン印刷し、10分間のレベリング後、135℃、20分間、熱風循環炉で乾燥し、550℃、15分間かけて焼成して、銀回路からなる金属配線層12を形成した。ここで、金属配線層12の回路幅は500 μ m、膜厚は5 μ mとし、集電端子から短冊状に延びる形状にて形成した。CCDカメラを用いて位置合わせを行いながら、金属配線層12と重ね合わせて、スクリーン印刷により、表1に示す5通りのオーバーコート材料をそれぞれ印刷することにより、絶縁層14を形成した。絶縁層14の形成幅は、金属配線層12の幅方向両側に、片側あたり100 μ mを余剰にとり、ガラス基板の表面からの高さは10 μ mを目安とした。このため、得られた絶縁層14の金属配線層12からの厚さは約5 μ mになる。

なお、表1の実施例1-2において、「アルミナ+金属アルコキシド/低融点ガラスペースト」なる記載は、「アルミナ+金属アルコキシド」を主成分とする第1の絶縁層と、「低融点ガラスペースト」を主成分とする第2の絶縁層を積層したことを表す。また、ここで、第2の絶縁層は、PbO-B₂O₃系の市販の低融点ガラスペーストを用い、スクリーン印刷により第1の絶縁層の上に積層して形成した。また、この場合、第1の絶縁層の厚さは約5 μ m、第2の絶縁層の厚さは約5 μ mである。

【0040】

〔光電変換素子の作製〕

得られた電極基板1の上に、平均粒径20~25nmの酸化チタン分散液を塗布し、乾燥後、450℃にて1時間加熱、焼結して、酸化物半導体多孔膜2を形成した。さらに、ルテニウムビスピリジン錯体（N3色素）のエタノール溶液中に一晩浸漬して色素担持させ、作用極3を作製した。

対極4として、白金スパッタFTOガラス電極基板を用い、この対極4と前記作用極3とを、50 μ m厚の熱可塑性樹脂シートをスペーサーとして介在させた状態で対向させ、前記樹脂シートの熱溶融により、両電極3、4を固定した。この際、電解質の注液口とするため、対極4側の一部を空けておいた。この注液口から、0.5Mのヨウ化物塩と0.05Mのヨウ素とを主成分に含むメトキシアセトニトリル溶液を注入して電荷移送層5を形成したのち、周辺部と注液口とを、熱可塑性樹脂シートおよびエポキシ系封止樹脂により本封止し、ガラス用はんだにて集電端子部を形成して、試験セルとなる光電変換素子を

作製した。

この試験セルの光電変換特性を、エアマス (AM) 1.5、100 mW/cm² の擬似太陽光により評価したところ、表 1 に示す光電変換効率の結果が得られた。

【0041】

【表 1】

	オーバーコート材料の主成分	光電変換効率 [%]
実施例 1-1	アルミナ+金属アルコキッド	3.9
実施例 1-2	アルミナ+金属アルコキッド/低融点ガラスペースト	3.7
実施例 1-3	シリコニア	3.5
実施例 1-4	シリカ	3.3
実施例 1-5	アルミナ+アルキルシリケート+金属アルコキッド	3.5

【0042】

<実施例 2>

〔電極基板の作製〕

以下の手順により、図 3 に示すような電極基板 1 を作製した。

基材 10 として、100 mm×100 mm のガラス基板を用い、この表面に、めっき法により、金回路 (金属配線層 12) を形成した。回路形状は、実施例 1 と同様であり、回路の厚さは 2 μm とした。ガラス基板および金回路の上から、スプレー熱分解法により、厚さ 1000 nm の FTO/ITO 複合膜を形成した。さらに、表 1 の試料 1 を用い、実施例 1 と同様にして、金属配線層 12 のパターンに合わせて絶縁層 14 を形成した。

〔光電変換素子の作製〕

得られた電極基板 1 を用いて、実施例 1 と同様の手順により、試験セルとなる光電変換素子を作製し、光電変換特性を評価したところ、光電変換効率は 3.0 % であった。

【0043】

<実施例 3>

以下の手順により、図 6 に示すような電極基板 1 を作製した。

基材 10 として、100 mm×100 mm のガラス基板を用い、この表面に、深さ 10 μm、幅 500 μm の溝 10a を、短冊状の配線パターンに沿って、エッチング形成した。この上から、スプレー熱分解法により、厚さ 1000 nm の FTO/ITO 複合膜を形成した。さらに、実施例 1 と同様の手法により、銀印刷配線層を形成した。銀配線は、多重印刷により、基材表面 10b から 2 μm の高さまで形成し、金属配線層 12 の幅は、溝 10a の幅よりも片側あたり 200 μm ずつ広くとった。さらに、金属配線層 12 の上を覆うように、表 1 の試料 1 を用い、実施例 1 と同様にして、金属配線層 12 のパターンに合わせて絶縁層 14 を形成した。

〔光電変換素子の作製〕

得られた電極基板 1 を用いて、実施例 1 と同様の手順により、試験セルとなる光電変換素子を作製し、光電変換特性を評価したところ、光電変換効率は 4.2 % であった。

【0044】

<比較例 1>

〔電極基板の作製〕

100 mm×100 mm の耐熱ガラス基板 (基材) の表面に、実施例 1 と同様の手順により、印刷用銀ペーストを用いて金属配線層 12 を形成したのち、この金属配線層 12 上に、実施例 2 と同様の手順により、透明導電層と遮蔽層を兼ねる厚さ 1000 nm の FTO/ITO 複合膜を形成し、電極基板 1 を作製した。

〔光電変換素子の作製〕

この電極基板 1 を用いて、実施例 1 と同様の手順により、試験セルとなる光電変換素子を作製した。この試験セルに注液された電解質を観察したところ、注液直後には茶褐色を呈していたものが、数分後には、ほぼ透明に変わっていた。これは、銀回路の遮蔽が不十分であるため、電解質中の I_3^- イオンが、露出されている銀と反応して I^- に還元されたものと考えられる。また、この試験セルの光電変換特性を、AM1.5 の擬似太陽光により評価したところ、光電変換効率は 0.20% であった。

このことから、絶縁層を設けない場合、銀回路の遮蔽が不十分であり、金属配線付き基板の特性を適切に引き出せていないことが判った。

【0045】

<比較例 2>

〔電極基板の作製〕

100mm×100mm の FTO 膜付きガラス基板の表面に、めっき法により、実施例 2 と同様に、金回路（金属配線層）を形成した。この金属配線層上に、実施例 2 と同様の手法を用いて、透明導電層と遮蔽層を兼ねる厚さ 300nm の FTO 膜を形成して、電極基板 1 を作製した。

このようにして形成された電極基板 1 の表面を SEM、EDX により観察したところ、金属配線層 12 の底部でめっきレジストの裾引きに起因すると思われる潜り込みがあり、この潜り込みの陰となる部分には FTO の被覆が形成されていなかった。

〔光電変換素子の作製〕

この電極基板 1 を用いて、実施例 1 と同様の手順により、試験セルとなる光電変換素子を作製して、該光電変換素子の光電変換特性を、AM1.5 の擬似太陽光により評価したところ、変換効率は 0.41% であった。この場合、金属配線層 12 の遮蔽が不十分であり、金属配線付き基板の特性を十分に引き出せていないことが判った。

【0046】

<比較例 3>

〔電極基板の作製〕

100mm×100mm の FTO 膜付きガラス基板の表面に、金属配線層を設けることなく、FTO 膜付きガラス基板そのものを電極基板 1 として用いて、実施例 1 と同様の手順により、試験セルとなる光電変換素子を作製した。この試験セルの光電変換特性を、AM1.5 の擬似太陽光により評価したところ、変換効率は 0.23% であった。このことから、金属配線層を設けない場合、電極基板 1 の抵抗が大きいため光電変換素子の光電変換効率が低下していることが判った。

【図面の簡単な説明】

【0047】

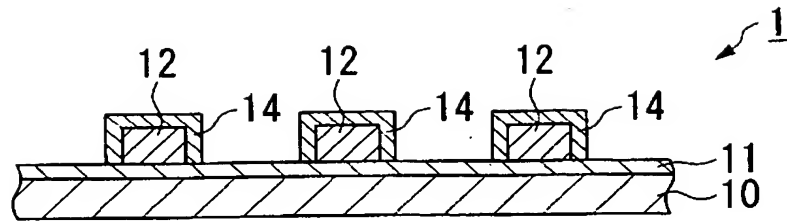
- 【図 1】本発明の電極基板の第 1 例を示す断面図である。
- 【図 2】金属配線層の平面形状の一例を示す部分平面図である。
- 【図 3】本発明の電極基板の第 2 例を示す断面図である。
- 【図 4】本発明の電極基板の第 3 例を示す断面図である。
- 【図 5】本発明の電極基板の第 4 例を示す断面図である。
- 【図 6】本発明の電極基板の第 5 例を示す断面図である。
- 【図 7】本発明の電極基板の第 6 例を示す断面図である。
- 【図 8】本発明の電極基板の第 7 例を示す断面図である。
- 【図 9】本発明の電極基板の第 8 例を示す断面図である。
- 【図 10】本発明の電極基板の第 9 例を示す断面図である。
- 【図 11】本発明の電極基板の第 10 例を示す断面図である。
- 【図 12】本発明の光電変換素子の一実施形態例を示す断面図である。

【符号の説明】

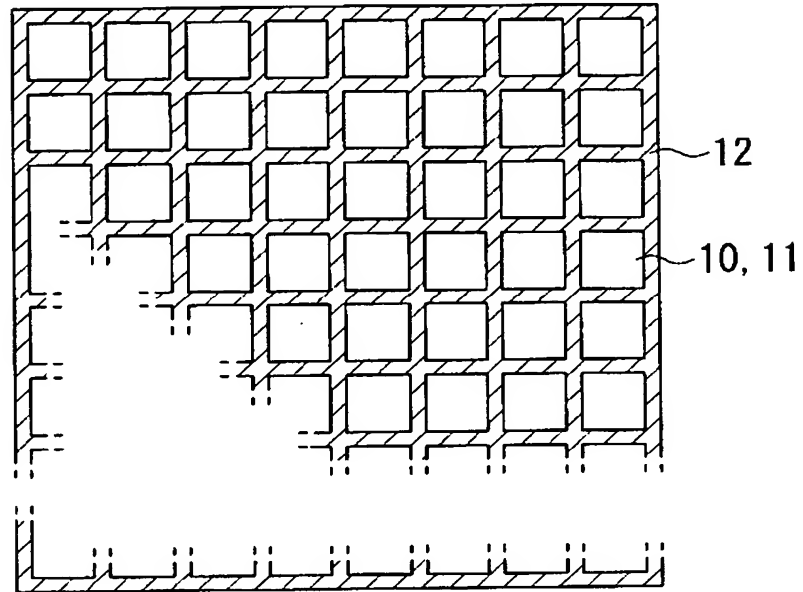
【0048】

1…電極基板、6…光電変換素子、10…基材、10a…凹部、10b…基材表面、11…透明導電層、12…金属配線層、14…絶縁層。

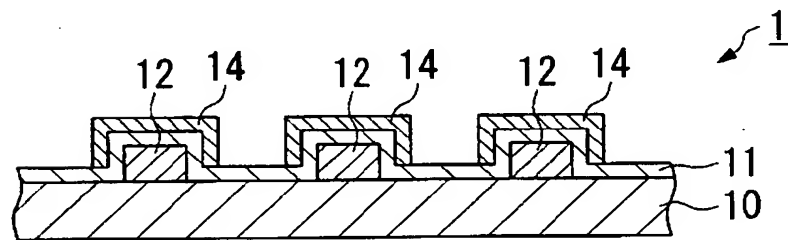
【書類名】 図面
【図 1】



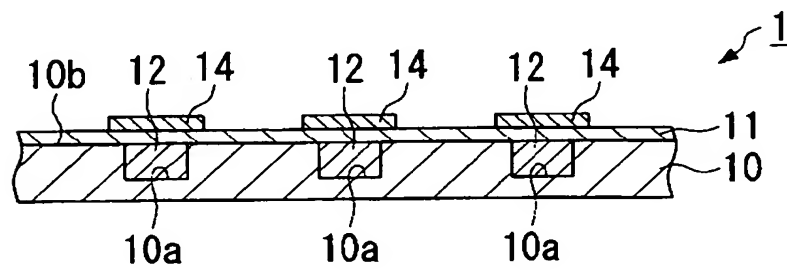
【図 2】



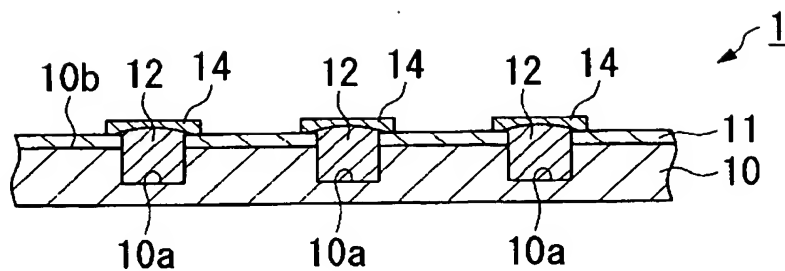
【図 3】



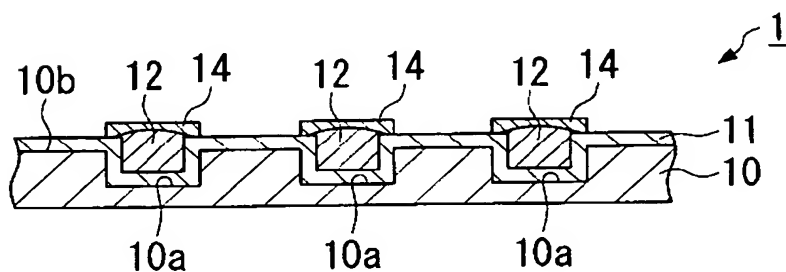
【図 4】



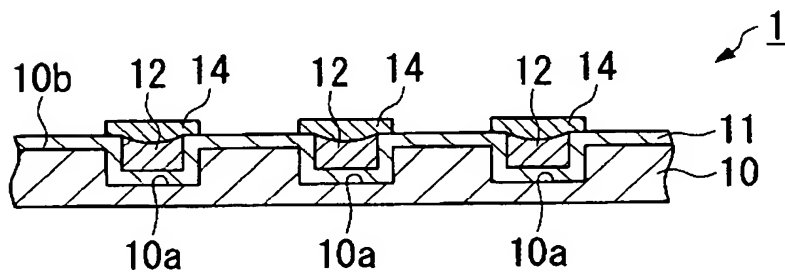
【図 5】



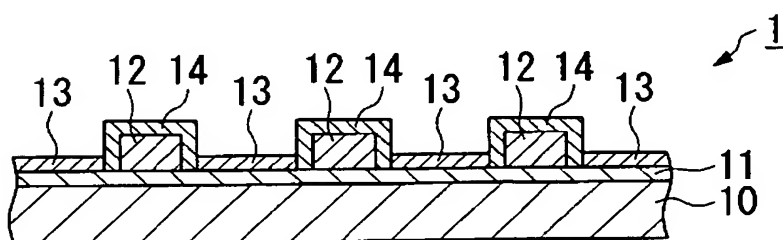
【図 6】



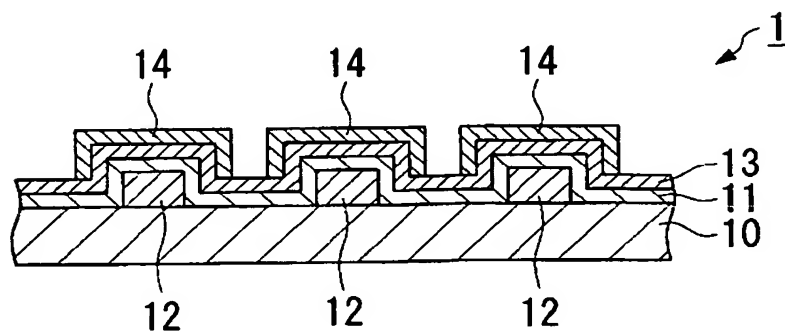
【図 7】



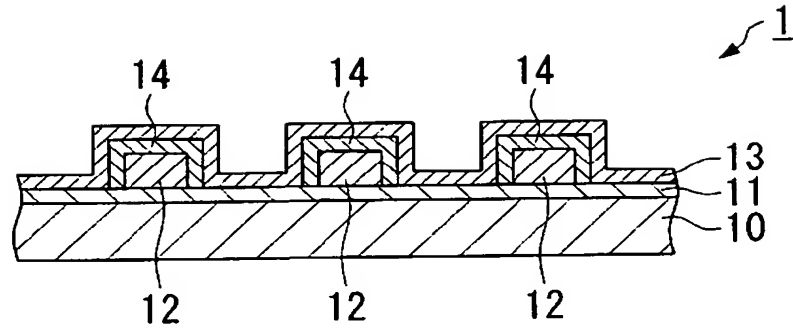
【図 8】



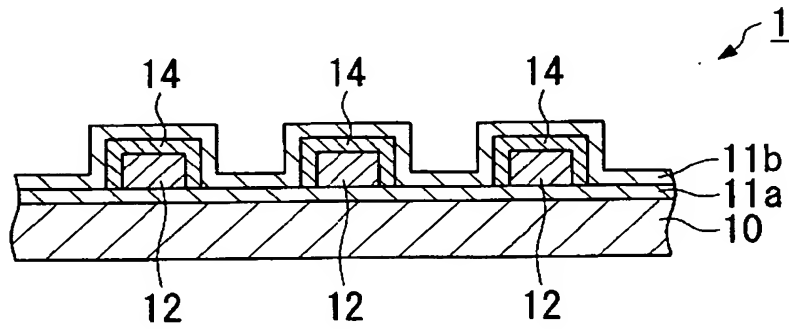
【図 9】



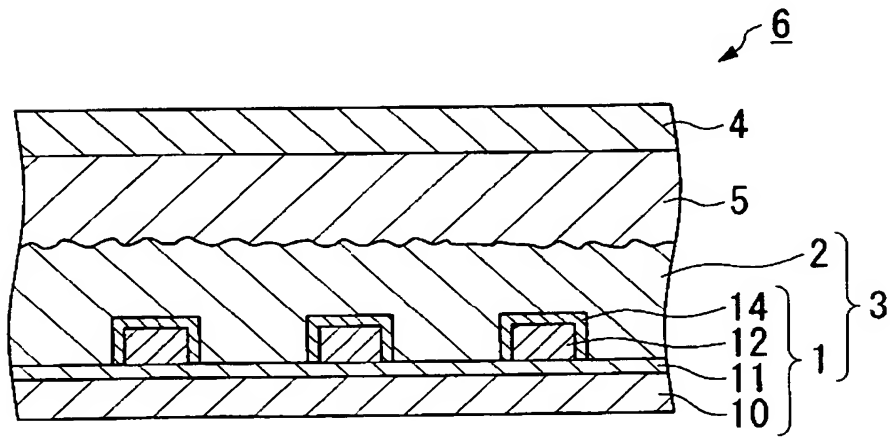
【図 10】



【図 11】



【図 12】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 金属配線層と透明導電層を有する電極基板において、金属配線層の腐食や金属配線層からの漏れ電流等による特性の劣化を抑制する。

【解決手段】 基材 10 上に、金属配線層 12 と、この金属配線層 12 に電氣的に接続された透明導電層 11 とを有し、前記金属配線層 12 が、耐熱セラミックスを主成分とする絶縁層 14 により絶縁被覆されていることを特徴とする電極基板を用いる。

前記耐熱セラミックスとしては、例えば、アルミナ、ジルコニア、シリカの少なくとも 1 つを含むものを用いることができる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 3 0 5 2 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 1 8 6]

1. 変更年月日	1 9 9 2 年 1 0 月 2 日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都江東区木場 1 丁目 5 番 1 号
氏 名	株式会社フジクラ